

短瓣花中的含氮化合物

程永现, 周俊*, 腾荣伟, 谭宁华

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 云南 昆明 650204)

摘要: 从云南民间草药短瓣花 (*Brachystemma calycinum* D. Don) 根的乙醇提取物中首次分到 6 个化合物, 包括 5 个含氮化合物及 1 个可能的人工产物。它们的结构经光谱及化学方法鉴定为短瓣花苷 A (brachystemoside A, 1), L- 焦谷氨酸甲酯 (methyl L- pyroglutamate, 2), 腺嘌呤核苷 (adenosine, 3), 2- 吡咯甲酸 (2- minaline, 4), 吡咯-2-羧酸-3'-糠酯 (3'- furfuryl- pyrrole-2- carboxylate, 5) 及 α -D- 乙基葡萄糖苷 (ethyl α -D- glucopyranoside, 6)。其中化合物 1 为新化合物。

关键词: 石竹科; 短瓣花; 含氮化合物; 短瓣花苷 A

中图分类号: Q 946 文献标识码: A 文章编号: 0253-2700(2001)04-0527-04

Nitrogen-containing Compounds from *Brachystemma calycinum*

CHENG Yong-Xian, ZHOU Jun*, TENG Rong-Wei, TAN Ning-Hua

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: Six compounds including five nitrogen-containing compounds and one possible artifact have been isolated from the ethanol extract of *Brachystemma calycinum*, a folk medicine in Yunnan Province. Their structures were identified as brachystemoside A (1), which was a new compound, together with five known compounds namely methyl L- pyroglutamate (2), adenosine (3), 2- minaline (4), 3'- furfuryl- pyrrole-2- carboxylate (5) and ethyl α -D- glucopyranoside (6) by spectral and chemical means respectively.

Key words: Caryophyllaceae; *Brachystemma calycinum*; Nitrogen-containing compound; Brachystemoside A

短瓣花 (*Brachystemma calycinum* D. Don) 又名抽筋藤、油抽筋、生筋藤, 为石竹科短瓣花属植物。本属仅此一种, 生于海拔 540~2*! 300 m 间的山坡、草地或路旁疏林中; 产于印度、尼泊尔、越南、老挝、柬埔寨, 我国西南部有分布 (唐昌林等, 1996)。该植物以根入药, 具有祛风除湿、利尿、强筋骨之功能, 用来治疗风湿骨疼、四肢麻木、腰膝酸软、尿淋、阳痿、脚部浮肿等症 (吴征镒等, 1990)。其化学成分研究未见报道。为了寻找该民间药的生物活性成分, 我们从其根的乙醇提取物中分到 6 个化合物, 经波谱及化

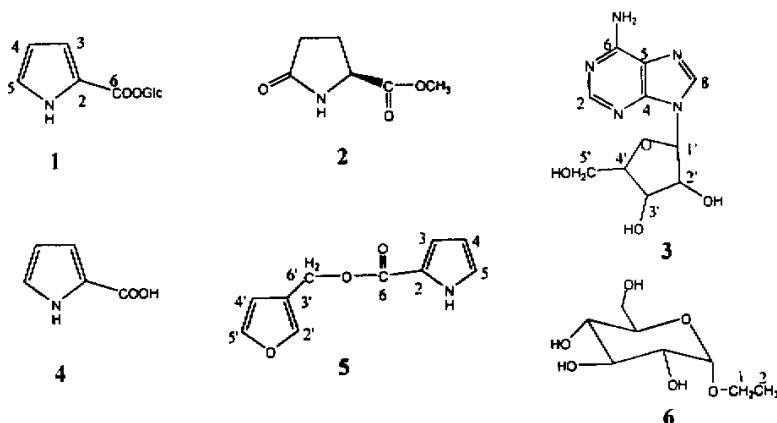
* 通讯联系人

收稿日期: 2000-09-18, 2000-12-29 接受发表

作者简介: 程永现 (1972-) 男, 河南人, 博士, 主要从事植物化学的研究。

学方法分析, 鉴定了它们的结构分别为短瓣花苷 A (brachystemoside A), (1), L- 焦谷氨酸甲酯 (methyl L- pyroglutamate), (2), 腺嘌呤核苷 (adenosine), (3), 2- 吡咯甲酸 (2- malaline), (4), 吡咯-2-羧酸-3'-糠酯 (3'-furfuryl-pyrrole-2-carboxylate), (5) 及 α -D-乙基葡萄糖苷 (ethyl α -D-glucopyranoside), (6)。其中化合物 1 为新化合物; 化合物 2-5 为首次从该植物中分离得到, 化合物 6 可能为一人工产物。本文报道这些化合物的分离及结构鉴定。

化合物 1 无色油脂状物, EIMS 给出分子离子峰为 273 [M]⁺, ¹³C NMR 及 DEPT 谱中 δ 71.00-78.00 有 4 个 CH, δ 62.38 有 1 个 CH₂ 及 δ 95.66 有 1 个 CH, 提示含有 1 个六碳糖单元, 水解液检出此六碳糖为葡萄糖; 剩余碳信号与 2- 吡咯甲酸 (于德泉等, 1999) 比较, 基本一致, 因此推测该化合物为 2- 吡咯甲酸的葡萄糖苷; HMBC 谱中, 观察到 δ 5.64 (H-1') 的质子与 δ 161.21 的酯羰基碳信号相关, 提示葡萄糖的 1- 位羟基与 2- 吡咯甲酸的羧基相连, 即形成一酯苷; δ 5.64 (1H, d, J=6.0Hz, H-1') 表明苷键的构型为 β 。至此化合物 1 的结构推导为 2- 吡咯甲酸 1'- β -D- 吡喃葡萄糖酯 (1'- β -D-glucopyranosyl-2-pyrrole-carboxylate), 命名为短瓣花苷 A (brachystemoside A), 系一新化合物。



实验部分

质谱仪为 VG Auto Spec-3000 型; NMR 由 Bruker AM-400 及 DRX-500 超导核磁共振仪测定, TMS 为内标; 薄层层析硅胶板及柱层析用硅胶均购自青岛海洋化工厂。

短瓣花的干燥根 (1999 年 3 月采自云南西双版纳) 13.0 kg, 粉碎后用 95% 工业乙醇回流提取 3 次 (2h, 1h, 1h), 合并提取液, 浓缩, 依次用石油醚 (60-90℃)、乙酸乙酯及正丁醇各萃取 3 次。取乙酸乙酯萃取部分进行反复硅胶柱层析 (Pet. Et. - EtOAc 10:1-1:1; Pet. Et. - Me₂CO 10:1-5:1; CHCl₃ - EtOAc 5:1-1:1; CHCl₃ - Me₂CO - HAc 5:1:0.2) 得化合物 2 (9 mg), 3 (80 mg), 4 (26 mg), 5 (70 mg); 正丁醇萃取部分经硅胶柱层析

(CHCl₃ - iso - Pro. alc. 10:1 - 5:1; CHCl₃ - MeOH - H₂O 17:1:0 - 7:3:0.2) 得化合物 1 (4 mg), 6 (20 mg)。

化合物 1 C₁₁H₁₅NO₇, 无色油脂状物; EIMS (70eV) m/z: 273 [M]⁺ (19), 162 (16), 111 (93), 94 (100), 73 (31), 66 (38); ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.02 (1H, dd, J = 2.5, 1.5 Hz, H - 3), 6.22 (1H, dd, J = 4.0, 2.5 Hz, H - 4), 6.98 (1H, dd, J = 4.0, 1.5 Hz, H - 5), 5.64 (1H, d, J = 6.0 Hz, H - 1'), 3.48 - 3.41 (3H, m, H - 2', 3' and 4'), 3.30 (1H, m, H - 5'), 3.84 (1H, dd, J = 12.5, 2.0 Hz, H - 6' a), 3.71 (1H, dd, J = 12.5, 4.5 Hz, H - 6' b); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 122.51 (s, C - 2), 117.86 (d, C - 3), 110.98 (d, C - 4), 125.57 (d, C - 5), 161.21 (s, C - 6), 95.66 (d, C - 1'), 74.07 (d, C - 2'), 78.13 (d, C - 3'), 71.15 (d, C - 4'), 78.80 (d, C - 5'), 62.38 (t, C - 6')。

1 的酸水解: 取约 1 mg 样品溶解于 2 mL 甲醇中, 加入 2 mL 10% 盐酸, 水浴上回流 3h, 硅胶板 TLC 检查水解完全后, 水解液直接进行硅胶板层析, 并与标准品比较, 展开剂为 A: CHCl₃ - MeOH - H₂O (3:2:0.3) (展开前将硅胶板点样处充分吹干以除去酸), 显色剂为 10% 浓硫酸及 2% 苯胺 - 邻苯二甲酸时, 于 R_f = 0.6 检出葡萄糖; 展开剂为 B: CHCl₃ - Me₂CO - HAc (5:1:0.2) 时, 于 R_f = 0.5 处检出 2 - 吡咯甲酸; PC (新华滤纸一号) 以 C: BuOH - HAc - H₂O (4:1:5, 上层) 展开, 于 R_f = 0.26 处检出葡萄糖。

化合物 2 C₆H₉NO₃, 无色油脂状物; pos. FABMS m/z: 287 [2M + 1]⁺ (15), 144 [M + 1]⁺ (100), 84 (20); ¹H NMR (400 MHz, py - d₅) δ: 9.26 (1H, br. s, H - 1), 2.31 (2H, m, H - 3), 2.13 (2H, m, H - 4), 4.39 (1H, dd, J = 9.2, 5.3 Hz, H - 5), 3.62 (3H, s, H - 7); ¹³C NMR (100.6 MHz, py - d₅) δ: 173.73 (s, C - 2), 30.58 (t, C - 3), 25.34 (t, C - 4), 55.97 (d, C - 5), 178.08 (s, C - 6), 52.20 (q, C - 7)。以上数据与文献 (汪有初, 1997) 一致, 为 L - 焦谷氨酸甲酯。

化合物 3 C₁₀H₁₃N₅O₄, 无色粉末 (MeOH); EIMS (70eV) m/z: 267 [M]⁺ (4), 237 (7), 178 (35), 164 (82), 135 (100), 108 (32), 73 (26), 61 (36); ¹H NMR (400 MHz, py - d₅) δ: 8.59 (1H, s, H - 2), 8.71 (1H, s, H - 8), 6.71 (1H, d, J = 5.7 Hz, H - 1'), 5.45 (1H, t, J = 5.7 Hz, H - 2'), 5.06 (1H, m, H - 3'), 4.77 (1H, m, H - 4'), 4.30 (1H, dd, J = 12.3, 2.6 Hz, H - 5' a), 4.14 (1H, dd, J = 12.3, 2.4 Hz, H - 5' b), 8.38 (2H, br. s, NH₂); ¹³C NMR (100.6 MHz, py - d₅) δ: 153.36 (d, C - 2), 150.96 (s, C - 4), 121.38 (s, C - 5), 157.63 (s, C - 6), 140.62 (d, C - 8), 90.89 (d, C - 1'), 75.61 (d, C - 2'), 72.38 (d, C - 3'), 87.79 (d, C - 4'), 63.05 (t, C - 5')。以上数据与文献 (龚运淮, 1986) 一致, 为腺嘌呤核苷。

化合物 4 C₅H₅NO₂, 无色粉末 (Pet. - Et. - Me₂CO); neg. FABMS m/z: 221 [2M - H]⁻ (5), 110 [M - H]⁻ (100); ¹H NMR (400 MHz, acetone - d₆) δ: 10.94 (1H, br. s, H - 1), 7.05 (1H, dd, J = 6.0, 2.8 Hz, H - 3), 6.20 (1H, dd, J = 6.0, 2.4 Hz, H - 4), 6.85 (1H, dd, J = 3.60, 2.4 Hz, H - 5); ¹³C NMR (100.6 MHz, acetone - d₆) δ: 124.21 (s, C - 2), 116.15 (d, C - 3), 110.51 (d, C - 4), 124.37 (d, C - 5), 162.79 (s, C - 6)。以上数据与文献 (于德泉等, 1999) 一致, 为 2 - 吡咯甲酸。

化合物 5 $C_{10}H_9NO_3$, 无色油脂状物; neg. FABMS m/z : 190 [M - H]⁻ (100), 110 (45); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.81 (1H, br. s, H-1), 6.93 (1H, m, H-3), 6.23 (1H, m, H-4), 6.93 (1H, m, H-5), 7.51 (1H, m, H-2'), 6.47 (1H, m, H-4'), 7.38 (1H, m, H-5'), 5.17 (2H, m, H-6'); ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ : 122.32 (s, C-2), 115.64 (d, C-3), 110.29 (d, C-4), 123.25 (d, C-5), 161.14 (s, C-6), 141.49 (d, C-2'), 120.50 (s, C-3'), 110.53 (d, C-4'), 143.26 (d, C-5'), 57.49 (t, C-6'); 以上数据与文献 (Reinecke 等, 1988) 一致, 为吡咯-2-羧酸-3'-糠酯。

化合物 6 $C_8H_{16}O_6$, 无色油脂状物; neg. FABMS m/z : 207 [M - 1]⁻ (100); 1H NMR (400 MHz, py-d₅) δ : 1.24 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-1), 3.52 (2H, q, J = 7.0 Hz, H-2), 4.82 (1H, d, J = 3.5 Hz, H-1'), 3.89 - 3.69 (6H, m, H-2' to 6'); ^{13}C NMR (100.6 MHz, py-d₅) δ : 64.51 (t, C-1), 15.26 (q, C-2), 100.14 (d, C-1'), 71.09 (d, C-2'), 72.55 (d, C-3'), 70.24 (d, C-4'), 71.58 (d, C-5'), 62.75 (t, C-6')。

致谢 庄璇教授鉴定原植物, 本所植物化学开放室分析仪器组测定光谱。

〔参考文献〕

于德泉, 杨峻山, 1999. 分析化学手册, 第2版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 581
 吴征镒, 周太炎, 肖培根, 1990. 新华本草纲要, 第3册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 43
 唐昌林, 柯平, 鲁德全等, 1996. 中国植物志, 第26卷 [M]. 北京: 科学出版社, 253
 龚运淮, 1986. 天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 451
 Reinecke M G, Zhao Y Y, 1988. Phytochemical studies of the Chinese herb Tai-Zi-Shen *Pseudostellaria heterophylla* [J]. *J Nat Prod*, 51(6): 1236 - 1240